

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283747

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl. C10G 65/08
C10G 45/06
C10G 45/48

(21)Application number : 07-112598

(71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD

(22)Date of filing : 14.04.1995

(72)Inventor : ENOMOTO TOSHIYUKI
INO TAKASHI
WAKU TOSHIO
AKIYAMA MASASHIGE

(54) PRODUCTION OF DIESEL GAS OIL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a process for efficiently producing a diesel gas oil reduced in the content of sulfur compounds and aromatics from a hydrocarbon oil.

CONSTITUTION: This process comprises the steps of bringing a hydrocarbon oil comprising at least 80wt.% fractions having a b.p. range of 170-390° C and aromatic hydrocarbons into contact with hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst to reduce the content of sulfur compounds to 0.05wt.% or lower, removing the gas from the hydrogenated oil, and then bringing the oil into contact with hydrogen in the presence of a catalyst comprising a support comprising a clay mineral consisting mainly of Si and Mg and, supported thereon, at least one metal or Group VIII of the Periodic Table to reduce the content of aromatics.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3395933

[Date of registration] 07.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283747

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 65/08		9547-4H	C 1 0 G 65/08	
45/06		9547-4H	45/06	Z
45/48		9547-4H	45/48	

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-112598

(22) 出願日 平成7年(1995)4月14日

(71) 出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 榎本 敏行

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 井野 隆

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 和久 俊雄

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 秋元 輝雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル軽油の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 炭化水素油から硫黄化合物および芳香族化合物の含有量の少ないディーゼル軽油を効率よく製造する方法を提供する。

【構成】 沸点が170～390℃の留分を80質量%以上含み、かつ硫黄化合物および芳香族化合物を含有する炭化水素油を、深度脱硫して硫黄化合物の含有量を0.05質量%以下にする第一工程と、第一工程の水素化処理油からガス成分を除去する第二工程と、第二工程の処理油をSi、Mgを主成分とする粘土鉱物を含有する担体に少なくとも一種のV I I I族金属を担持させた触媒の存在下、水素と接触させて芳香族化合物を低減させる第三工程とからなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 沸点が 170～390℃の留分を 80 質量 %以上含み、かつ硫黄化合物および芳香族化合物を含有する炭化水素油を、水素化触媒の存在下、水素と接触させ、硫黄化合物の含有量を 0.05 質量 %以下にする第一工程と、第一工程の水素化処理油からガス成分を除去する第二工程と、第二工程の処理油を Si、Mg を主成分とする粘土鉱物を含有する担体に少なくとも一種の第 V I I I 族金属を担持させた触媒の存在下、水素と接触させて芳香族化合物を低減させる第三工程とからなることを特徴とするディーゼル軽油の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭化水素油から硫黄化合物及び芳香族化合物の含有量の少ないディーゼル軽油の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、我国では、主に直留軽油を脱硫反応装置で処理した脱硫軽油留分に直留軽油留分、直留灯油留分、分解装置から得られた軽油留分等を調査して硫黄化合物の含有量 0.4～0.5 質量 %のディーゼル軽油を製造してきた。しかし、近年、国内の環境問題の改善のために、ディーゼル車排ガス中の NO_x および粒子状物質の削減の要求が高まりつつある。ディーゼル車排ガス中の NO_x および粒子状物質の削減には軽油中の硫黄化合物の含有量の低減が有効であり、このため、軽油中の硫黄化合物の含有量が 0.4～0.5 質量 %から 0.2 質量 %へ引き下げられ、さらに 0.05 質量 %へ引き下げられることが決定されている。

【0003】 一方、ディーゼル軽油中の不飽和炭化水素、とくに芳香族炭化水素は着色などの経時劣化の原因となるだけでなく、セタン価を大きく低下させる。また、近年、ディーゼル軽油中の芳香族炭化水素の抑制がディーゼル機関の排ガス中の粒子状物質の削減に寄与することが明らかになりつつあり、環境保護の立場から、ディーゼル軽油中の芳香族炭化水素の低減が強く求められている。

【0004】 芳香族化合物の低減のため、従来技術としてこれらの芳香族炭化水素をはじめとする不飽和炭化水素を、水素化触媒を用いた水素化処理により飽和炭化水素に転化する方法が知られている。芳香族炭化水素以外の不飽和炭化水素は比較的水素化されやすいが、芳香族炭化水素は水素化されにくく、芳香族炭化水素の水素化が重要な問題である。水素化触媒のなかで、第 V I I I 族貴金属をアルミナ等の安定な担体に担持した触媒は、一般に水素化活性が高く有力な触媒である。しかし、炭化水素油中の硫黄化合物および/または窒素化合物によって被毒をうけ、すみやかに失活してしまうという欠点がある。

【0005】 この欠点に対処するために、ゼオライトを

担体中に含有する触媒を用いて水素化処理を行う試みが行われている。しかしながら、ゼオライトは水素化分解反応に高活性な触媒であるため、目的とする水素化処理において水素化分解反応が併発する。軽油留分の水素化処理において水素化分解反応が起こると有用な軽油留分の得率が減少するため、水素化分解活性を抑制する必要がある。

【0006】 特開昭 64-66292 号公報には、単位格子の長さが 24.20～24.30 オングストローム、シリカ/アルミナ比が少なくとも 25 の Y 型ゼオライトに第 V I I I 族貴金属を担持した触媒を用いて水素化処理を行う方法が開示されている。また、特開平 5-23739 号公報には、単位格子の長さが 24.65 オングストローム未満、シリカ/アルミナ比が 5 より大、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量が 0.3 質量 %未満の Y 型ゼオライトを、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水溶液と接触させ、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量を処理前の 1.5 倍より大にする処理を行ったゼオライトに第 V I I I 族貴金属を担持した触媒および該触媒を用いた水素化処理法が開示されている。これらの方法は、原料油中に共存する硫黄化合物、窒素化合物による触媒の被毒を減少させ、かつ水素化分解を抑制することを目的としている。

【0007】 しかしながらこれらの方法では、原料油中に共存する硫黄化合物、窒素化合物による触媒の被毒のため依然として水素化活性が低いという問題点があった。また、原料油の水素化分解が生じて生成油の得率が低下する欠点が十分には軽減されないという問題点があった。

【0008】 一方、硫黄化合物の含有量を低減するための従来技術として、ディーゼル軽油中の硫黄化合物の含有量を 0.05 質量 %以下に低減するために、まず脱硫を重視した水素化処理を行い、次に色相の改善を重視した水素化処理を行う二段階水素化処理方法が提案されている(特開平 5-39492 号公報、特開平 5-78670 号公報)が、この方法は芳香族化合物を低減する目的が十分達成されていなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、硫黄化合物や窒素化合物等に対する耐性が高く、硫黄化合物や窒素化合物等を含んだ炭化水素油中の芳香族炭化水素を飽和炭化水素に転化する水素化活性が高く、かつ水素化分解の割合が低い触媒を用いた炭化水素油中の芳香族化合物の水素化プロセスと、脱硫反応のプロセスを組合せ、硫黄化合物および芳香族化合物の含有量の少ないディーゼル軽油の効率的な製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は上記の課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、Si、Mg を主

成分とする粘土鉱物に第ⅤⅠⅠ族金属を担持した触媒が、硫黄化合物や窒素化合物等に対する耐性が高く硫黄化合物や窒素化合物等を含んだ炭化水素油中の芳香族炭化水素を飽和炭化水素に転化する水素化反応に活性が高く、かつ水素化分解の割合が低くなることを見出し、この触媒を用いた芳香族化合物の水素化のプロセスと脱硫反応のプロセスを組み合わせることにより本発明を完成した。

【0011】すなわち、本発明は、沸点が170℃以上390℃以下の留分を80質量%以上含み、かつ硫黄化合物および芳香族化合物を含有する炭化水素油を、水素化処理触媒の存在下、水素と接触させて硫黄化合物の含有量を0.05質量%以下にする第一工程と、第一工程の水素化処理油からガス成分を除去する第二工程と、第二工程の処理油を、Si、Mgを主成分とする粘土鉱物を含有する担体に少なくとも一種の第ⅤⅠⅠ族金属を担持させた触媒の存在下、水素と接触させて芳香族化合物を低減させる第三工程とからなることを特徴とするディーゼル軽油の製造方法に関する。以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明は、第一工程では主として炭化水素油の水素化脱硫が行われ、第二工程では第一工程で生じた硫化水素、アンモニアを含んだガス分の除去が行われ、第三工程では主として芳香族化合物の水素化反応が行われる。第一工程は深度脱硫を行う条件であるため、高温で処理を行う必要がある。第三工程は、比較的低温で水素化を行うが、活性の高い水素化処理触媒を使う必要がある。このため、第二工程で硫化水素、アンモニアの除去を行って、第三工程での高活性触媒の被毒を最小限にとどめる。

【0013】しかしながら、通常の貴金属触媒、たとえばPd/Al₂O₃を第三工程の触媒として用いた場合、第一工程からの脱硫油中に0.05質量%以下含まれる硫黄化合物のため、芳香族化合物の水素化反応は十分には行われなかった。本発明者らは鋭意検討した結果、第三工程にSi、Mgを主成分とする粘土鉱物を含有する担体に、少なくとも一種の第ⅤⅠⅠ族金属を担持させた水素化処理触媒を用いることにより、芳香族化合物の水素化反応が容易に進行することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】本発明で用いる炭化水素油は沸点が170℃以上390℃以下の留分を80質量%以上、好ましくは90質量%以上含み、かつ硫黄化合物および芳香族化合物を含有するものである。該炭化水素油の硫黄化合物の含有量は0.5～2.0質量%、芳香族化合物の含有量が50質量%以下、好ましくは10超～50質量%であるものが好ましい。

【0015】炭化水素油としては、例えば、原油の常圧または減圧蒸留により得られる留出油、流動接触分解(FCC)により得られる留出油、熱分解により得られ

る留出油等が挙げられる。この中で、原油の常圧蒸留により得られる留出油、流動接触分解(FCC)により得られる留出油、および両者の混合物が好ましく用いられる。

【0016】本発明の第一工程の水素化処理温度は、好ましくは280～450℃、さらに好ましくは330～420℃、最も好ましくは350～400℃の範囲である。反応温度が低すぎる場合は硫黄化合物の含有量を十分に低減することは困難である。反応温度が450℃を越える場合は、反応器の材質の制限、触媒寿命の減少、ランニングコストの上昇等の点で不利となる。なお、第一工程の水素化処理温度とは反応塔平均温度(WABT)のことである。

【0017】第一工程の水素化処理圧力は好ましくは1～20MPa、さらに好ましくは2～15MPa、最も好ましくは3～10MPaの範囲である。1MPaより低い場合には、硫黄化合物の含有量を十分に低減することは困難である。一方、必要以上に高圧にすると設備投資が多くなる。なお、ここでいう第一工程の水素化処理圧力とは水素分圧のことである。

【0018】第一工程の石油留出油の供給量(液空間速度、LHSV)は1～10h⁻¹が好ましく、特に3～6h⁻¹が好ましい範囲である。第一工程の水素/油比は30～600Nl/lが好ましく、特に65～500Nl/lが好ましい範囲である。

【0019】第一工程の水素化処理触媒としては、石油留出油の水素化精製に通常用いられている触媒を用いることができる。例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、ジルコニア、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、アルミナーマグネシア、アルミナーチタニア、シリカーチタニア、アルミナーボリア、アルミナージルコニア等の多孔性無機酸化物に活性金属を担持した触媒が用いられる。該活性金属としては周期律表第Ⅴ族、Ⅵ族、第ⅤⅠⅠ族鉄族金属から選ばれる少なくとも一種の金属が用いられる。例えば、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等が挙げられる。これらの金属は担体上に金属状、酸化物、硫化物またはそれらの混合物の形態で存在できる。

【0020】本発明の第一工程では、コバルト、ニッケルのうち少なくとも一種と、モリブデン、タングステンのうち少なくとも一種をアルミナ担体に担持した触媒を用いることが好ましく、特にアルミナ担体にコバルトとモリブデンを活性金属として担持した触媒を用いることが好ましい。該活性金属の担持量はそれぞれ酸化物として3～20質量%が好ましく、さらに5～15質量%の範囲が好ましい。該触媒の形状は粒状、錠剤状、円柱形(断面が三つ葉型、四つ葉型のものも含む)のいずれでもよい。第一工程の水素化処理触媒は水素化処理に用いる前に公知の方法で予備硫化して用いてもよい。

【0021】第一工程の水素化処理反応塔の形式は固定

10

20

30

40

50

床、流動床、膨張床のいずれでもよいが、特に固定床が好ましい。第一工程の水素、石油留出油および触媒の接触は並流上昇流、並流下降流、向流のいずれの方式を採用してもよい。

【0022】本発明は第一工程の水素化処理により原料油中の硫黄化合物の含有量を0.05質量%以下にするが、硫黄化合物の含有量は好ましくは0.03質量%以下であり、さらに好ましくは0.02質量%以下であり、最も好ましくは0.015質量%以下である。

【0023】第一工程で水素化処理した後、第二工程では生成油から第一工程で生成した硫化水素、アンモニアガスを含んだガス成分を分離する。この分離には、通常用いられるガスセパレーター等を用いることができる。第二工程における分離条件は、温度が好ましくは200～450℃、さらに好ましくは220～400℃、最も好ましくは240～370℃の範囲である。圧力が第一工程の反応圧力と同等が好ましい。具体的には好ましくは1～20MPa、さらに好ましくは2～15MPa、最も好ましくは3～10MPaの範囲である。

【0024】第二工程のガス成分の分離器は、好ましくは2基以上直列で設けることができる。この場合には後段の分離器の温度は前段の温度よりも低くした方が好ましい。第二工程から得られた分離されたガスは水洗、アミン洗浄等の通常行われる洗浄法により硫化水素、アンモニアを除去した後、メイクアップ用の水素とともに再び用いることができる。

【0025】第二工程のガスセパレーターでガス成分を分離した後、第三工程では、第二工程処理油を純粋な水素または水素含有ガスとともに水素化触媒の存在下、水素化処理を行う。この水素含有ガスの水素含有量は50体積%以上が好ましく、60体積%以上がさらに好ましい。水素含有ガスはたとえば反応塔からの生成ガスおよび未反応の水素の混合ガスであり、水素、炭化水素ガス、不活性ガス、および少量の硫化水素などよりなる。

【0026】第三工程に用いる水素は純粋な水素が好ましいが、水素含有ガスを用いる場合には、硫化水素濃度が2000体積ppm以下のものである。この硫化水素濃度は1000体積ppm以下のものが好ましく、500体積ppm以下のものがさらに好ましく、300体積ppm以下のものが特に好ましい。

【0027】本発明の第三工程で用いられる触媒の担体の主成分は、Si、Mgを主成分とする粘土鉱物である。粘土鉱物の分類、定義に関しては幾つかの成書があるが、例えば、鉱物学（森本信男、砂川一郎、都城秋穂著、岩波書店）、粘土ハンドブック（日本粘土学会編、技報堂）があげられる。粘土鉱物は粘土の主要な構成物で、粘土に可塑性を与える微細な鉱物であり、大部分がSi、Al、Mg、Fe等を主成分とする結晶質の含水珪酸塩鉱物である。

【0028】珪酸塩鉱物は、SiにOが正四面体型に4

配位したSiO₄四面体が基本構造であり、この構造がさらに縮合して形成する結晶格子の形式により大別される。SiO₄四面体が孤立した格子を形成するものをネソ珪酸塩、2つ縮合した格子を形成するものをソロ珪酸塩、環状に縮合した格子を形成するものをシクロ珪酸塩と言う。さらに、SiO₄四面体が1次元的に鎖状ないし帯状の格子を形成するものをイノ珪酸塩、2次元的に層状の格子を形成するものをフィロ珪酸塩、3次元的に網目状の格子を形成するものをテクト珪酸塩という。

【0029】粘土鉱物の大部分は、層状構造を持ったフィロ珪酸塩からなる。フィロ珪酸塩は、SiO₄四面体が平面状に並んだ四面体層と、Al、Mg等にOが6配位した正八面体が平面状に並んだ八面体層よりなる。八面体層に存在する金属イオンが主としてMgを代表とする2価のイオンよりなる時、この層はブルーサイト（Mg(OH)₂）と同様の構造を持ち、3-八面体層（trioctahedral sheet）となる。八面体層に存在する金属イオンが主としてAlを代表とする3価のイオンよりなる時、この層はギブサイト（Al(OH)₃）と同様の構造を持ち、2-八面体層（dioctahedral sheet）となる。2-八面体層中に存在する金属イオンは3-八面体層中に存在する金属イオンの2/3となる。

【0030】フィロ珪酸塩の基本的な層構造としては、この四面体層と八面体層が1層ずつ重なった2層構造と、2つの四面体層に八面体層がサンドイッチ状に挟まれた3層構造がある。2層構造を持つフィロ珪酸塩の代表的な例としては、カオリナイト、3層構造を持つフィロ珪酸塩の代表的な例としては雲母があげられる。

【0031】粘土鉱物の大部分はこの層が積み重なった構造からなる。粘土鉱物の場合、この層中の金属イオンの電荷が酸素イオンの電荷より不足する場合が多く、不足する電荷を補償するために、カチオン（通常はアルカリ金属、アルカリ土類金属イオンである）が層と層の間に存在する。このカチオンはイオン交換可能であり、このような粘土鉱物はイオン交換能を持つ。

【0032】本発明の第三工程において用いられる触媒の担体に用いる粘土鉱物は、Si、Mgを主成分とする粘土鉱物である。ここでSi、Mgを主成分とする粘土鉱物とは、粘土鉱物を構成する元素のうち常に最も多いO、および水、水酸基として多く存在するHは除外して、原子数を基準としてSi、Mgが1番目および2番目に多く存在する粘土鉱物である。Si、Mg以外の少量の成分、たとえばAl、Fe、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Fなどを含んでいてもよい。

【0033】また、本発明において用いるSi、Mgを主成分とする粘土鉱物は天然物でも合成品でもよい。具体的にはタルク、スチブンサイト、ヘクトライト、サポナイト、パーミキュライト、セピオライト、パリゴルスカイト、蛇紋石、緑泥石群等があげられる。

10

20

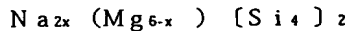
30

40

50

【0034】なお本発明において、粘土鉱物にテクト珪酸塩鉱物は含まれず、テクト珪酸塩の一種であるゼオライトも含まれない。

【0035】本発明において、担体に用いる Si、Mg を主成分とする粘土鉱物は、イオン交換能を有するものが好ましい。具体的にはスチブンサイト、ヘクトライト、サポナイト、バーミキュライト、セピオライト、パリゴルスカイト、緑泥石群である。さらに好ましくはスチブンサイト、ヘクトライト、サポナイト、バーミキュライト、セピオライトであり、さらに特に好ましくはス



【0038】スチブンサイトは 3-八面体層の Mg のサイトに欠陥があり、その電荷の不足分に相当する Na イオンが層間に存在する。この Na イオンはイオン交換可能であり、スチブンサイトはイオン交換能を持つ。式 1 で、x の値は通常 0~1 程度である。

【0039】本発明に用いる Si、Mg を主成分とするイオン交換可能な粘土鉱物のカチオンは、少なくとも一部は水素イオンに交換しておくことが好ましい。イオン交換率は好ましくは 30% 以上、さらに好ましくは 50% 以上、さらに特に好ましくは 80% 以上である。

【0040】また、表面積の小さい粘土鉱物では、酸処理等の適当な処理によりデラミネート (delamination) させ表面積を増大させることが好ましい。酸処理に好ましい酸は希塩酸、希硫酸、希硝酸、リン酸、酢酸である。粘土鉱物の好ましい表面積は 50 m² /g 以上、さらに好ましくは 100 m² /g 以上 600 m² /g 以下、さらに、特に好ましくは 150 m² /g 以上 550 m² /g 以下である。

【0041】またカチオン交換能を利用して、種々の物質をインターカレーションして層間化合物にしても差し支えない。インターカレーションさせる物質としては熱安定性、調製のしやすからアルミナ、ジルコニアなどの無機化合物を導入することのできる化合物が好ましい。

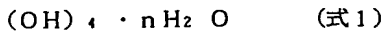
【0042】本発明の第三工程に用いられる触媒には、必須成分ではないが成型の必要に応じてバインダーを用いてもよい。バインダーとしてはとくに制限はないが、たとえば、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、その他の金属酸化物があげられる。この中でアルミナ、シリカ・アルミナが好ましく、アルミナが特に好ましい。バインダーを用いる場合、担体中の Si、Mg を主成分とする粘土鉱物の割合は 20 質量% 以上 95 質量% 以下が好ましく、40 質量% 以上 90 質量% 以下がさらに好ましく、50 質量% 以上 80 質量% 以下がさらに特に好ましい。

【0043】成型法は通常行われる任意の方法で行うことができる。例として、押出し成型、打錠成型が挙げられる。成型後の担体は焼成することが好ましい。焼成温度は 200℃ 以上 800℃ 以下が好ましく、400℃ 以上 600℃ 以下がさらに好ましい。

チブンサイトおよびヘクトライトであり、最も好ましくはスチブンサイトである。

【0036】Si、Mg を主成分とする粘土鉱物のなかでイオン交換能をもつ粘土鉱物の例としてスチブンサイトをあげてさらに詳細に説明する。スチブンサイトはタルクと同様に 3-八面体層を含む 3 層構造をもつ。一般に粘土鉱物は不定比化合物であり、また不純物が含まれるためその組成は複雑であるが、スチブンサイトの理想的な組成は式 1 で表される。

【0037】



【0044】本発明の第三工程で用いられる触媒に用いられる第 VIII 族金属は、周期律表第 VIII 族に属する金属すべてであるが、好ましくは Ni、Ru、Rh、Pd、Pt である。さらに好ましくは Ni、Pd、Pt であり、特に好ましくは Pd、Pt である。これらの金属は単独で用いてもよく、また二種以上を混合して用いてもよい。とくに Pt と Pd を混合して用いることが好ましい。

【0045】これらの金属の担持量は、各々の金属について、好ましくは 0.05 質量% 以上 10 質量% 以下であり、さらに好ましくは 0.1 質量% 以上 5 質量% 以下である。これらの金属は通常行われる任意の方法で担持できる。具体的にはイオン交換法、含浸法、気相担持法などがあげられる。好ましい原料は担持法によって異なるが、イオン交換法、含浸法の場合は、たとえば塩化物、硝酸塩、酢酸塩、クロロアンミン錯体などが挙げられる。気相担持法では蒸気圧を持つカルボニル化合物が好ましく用いられる。金属の担持は担体の成型後に行ってもよく、成型前に行ってもよい。

【0046】本発明の第三工程に用いられる触媒には第 VIII 族金属以外の成分として、各種の典型元素、希土類元素を含む遷移元素を添加してもよい。好ましい典型元素は、B、P、Ga、Ge、In、Sn、Bi である。好ましい遷移元素は Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、La、ランタノイド系列の各元素、Hf、Ta、W、Re、Au、Ac、アクチノイド系列の各元素である。これらの元素は水素化活性を増大する効果をもつ。

【0047】これらの元素は一種のみ、あるいは二種以上の組合せで添加してもよい。上記の元素を添加する場合、その原料の化合物に制限はなく、通常利用される任意の化合物が使用できる。添加方法としては、イオン交換法、含浸法など任意の方法で行える。また、上記の元素と第 VIII 族金属の担持の順序は、どちらを先に担持してもよく、同時に担持してもよい。

【0048】本発明の第三工程で用いられる触媒は、通常、焼成処理を行う。焼成温度は 250℃ 以上 600℃ 以下が好ましく、270℃ 以上 550℃ 以下がさらに好ましく、280℃ 以上 500℃ 以下がさらに特に好まし

い。また、必須条件ではないが、前処理として水素気流中で水素還元を行うことが好ましい。還元温度は200℃以上500℃以下が好ましく、250℃以上450℃以下がさらに好ましく、280℃以上400℃以下がさらに特に好ましい。

【0049】本発明の第三工程の水素化処理温度は好ましくは150～370℃、さらに好ましくは200～350℃、最も好ましくは220～340℃の範囲である。反応温度が低すぎる場合は、芳香族化合物の水素化反応が十分に進行しない。反応温度が高すぎる場合は、触媒の寿命が短くなり、また分解反応が生じて軽油の得率が低下する。なお、第三工程の水素化処理温度とは反応塔最高温度部（一般には反応塔出口付近）の温度のことである。

【0050】第三工程の水素化処理圧力は、好ましくは1～20MPa、さらに好ましくは2～15MPa、最も好ましくは3～10MPaの範囲である。さらに第三工程の圧力は第一工程と同等あるいは類似の圧力が好ましい。圧力が低すぎる場合には、第三工程で、芳香族化合物の水素化反応が十分に進行しない。必要以上に高圧にすると設備投資が多量となる。なお、第三工程の水素化処理圧力とは水素分圧のことである。

【0051】第三工程の石油留出油の供給量（液空間速度、LHSV）は0.1～10h⁻¹が好ましく、さらに好ましくは0.5～5h⁻¹であり、さらに特に好ましくは1～4h⁻¹の範囲である。第三工程の水素／油比は100～2000Nl／lが好ましく、さらに好ましくは200～1500Nl／lであり、300～1000Nl／lがさらに特に好ましい範囲である。

【0052】本発明の第三工程で行われる炭化水素油中の芳香族化合物の水素化方法とは、水素化分解を抑制して芳香族化合物を水素化する方法であり、具体的には第二工程処理油の初留点より沸点の低い生成物の収率が10質量％以下である水素化方法である。原料油の初留点より沸点の低い生成物の収率は好ましくは8質量％以下であり、さらに好ましくは5質量％以下であり、さらに特に好ましくは4質量％以下である。本発明の第三工程で芳香族化合物を好ましくは10質量％以下、より好ましくは5質量％以下に低減する。

【0053】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を用いて詳細に説明するが、本発明は実施例の範囲に限定されるものではない。

【0054】（実施例1）第三工程の水素化処理触媒を以下のように調製した。合成スチブサイト（IONITE-T、水澤化学工業株式会社）を、3.5M硝酸アンモニウム水溶液に入れ攪拌しながら80℃、2hイオン交換し口過した。この操作を3回繰り返した後、洗浄、乾燥した。このスチブサイトを原料として触媒を調製した。上記のスチブサイトを希硝酸で解膠したべ

ーマイト（DISPERAL、CONDEA社）と混合しよく練って押出成型し、乾燥後、550℃で3h焼成して担体を調製した。担体中のスチブサイトの量は60質量％とした。

【0055】この担体にテトラアンミン白金（II）クロリドとテトラアンミンパラジウム（II）クロリドの混合水溶液をIncipient wetness法で含浸し、乾燥後、300℃で3h焼成を行って触媒を調製した。Pt、Pdの担持量はそれぞれ0.3質量％、0.5質量％とした。得られた触媒を触媒Aとした。

【0056】原料の炭化水素油として、直留軽油80体積％、ライトサイクル油20体積％の混合油を用いた。この原料油の硫黄含有量は1.2質量％、5％留出点は224℃、95％留出点は390℃であった（この原料油は224℃から390℃までの留分を90質量％含む）。加圧固定床流通反応装置により、表1に示す反応条件で第一工程の水素化処理を行った。第一工程の水素化処理触媒にはアルミナ担体に5質量％CoOと15質量％MoO₃を担持した市販触媒を用いた。該触媒は公知の方法で予備硫化した。第一工程で得られた水素化処理油から、第二工程の高圧セパレーターによってガスを分離し回収した処理油を、表2で示した条件で触媒Aを用いて第三工程の水素化処理を行った。反応に先立ち触媒Aを300℃、3時間水素還元した。

【0057】原料油、第二工程処理油および生成油中の芳香族化合物の量は、HPLC（IP391、バックフラッシュ法）を用いて分析した。また原料油、第二工程処理油および生成油の蒸留性状は蒸留ガスクロにより測定した。この結果得られた生成油の性状を表3に示した。

【0058】（比較例1）第三工程の水素化触媒の調製に際し、担体として、イオン交換したスチブサイトを用いた担体の代わりに、γ-アルミナ押出し成型品（000-1.5E、日本ケッチェン株式会社）をそのまま原料として用いた他は実施例1と同様に触媒を調製した。得られた触媒を触媒Bとした。触媒Bを触媒Aの代わりに第三工程の触媒として用いた他は、実施例1と同様に水素化処理を行った。この結果得られた生成油の性状を表3に示した。

【0059】（比較例2）第三工程の水素化触媒の調製に際し、担体を次のように調製した。酸型Yゼオライト粉末（HSZ-330HUA、東ソー株式会社）を800℃で6hスチーミング処理した後、0.5Nの希硝酸中に入れ攪拌しながら80℃で1h処理し、口過、洗浄、乾燥した。得られたY型ゼオライトは、単位格子の長さが24.25オングストローム、シリカ／アルミナ比が41.0、Na含有量が0.1質量％であった。イオン交換したスチブサイトの代わりに、このゼオライトを原料として用いた他は実施例1と同様に触媒を調製した。得られた触媒を触媒Cとした。触媒Cを触媒Aの

代わりに第三工程の触媒として用いた他は、実施例 1 と同様に水素化処理を行った。この結果得られた生成油の性状を表 3 に示した。

【0060】（比較例 3）第一工程の水素化処理油を、第二工程のガスの分離を行わずに水素を追加して第三工程の水素化処理を行った他は実施例 1 と同様に反応を行った。この結果得られた生成油の性状を表 3 に示した。

【0061】

【表 1】

第一工程の反応条件

反応圧力	4.9 MPa
水素／油比	253 N ₂ / l
LHSV	4.5 h ⁻¹
反応温度	369℃

生成油の性状

	原料油	第二工程 処理油	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
硫 黄（質量％）	1.2	0.011	0.008	0.011	0.003	0.011
芳香族量（質量％）	40	35	4.5	34	18	20
軽質分 ¹⁾ （質量％）	—	—	0.7	0.1	2.3	0.4

1) 第三工程において生成した、第二工程処理油の初留点よりも沸点の低い留分の量

【0064】表 3 から明らかなように本発明の方法によれば、第三工程に γ-アルミナ担体を用いた触媒を用いた方法（比較例 1）および Y 型ゼオライト担体を用いた触媒を用いた方法（比較例 2）に比べ、生成油中の芳香族化合物の含有量が著しく低減できる。また本発明の方法は第三工程に Y 型ゼオライト担体を用いた触媒を用いた方法（比較例 2）に比べ、表 3 から明らかなように水素化分解により生じた軽質留分の生成が少ない。また本発明の方法は、第二工程のガス成分の分離を行わない方法（比較例 3）に比べ、表 3 から明らかなように生成油中の芳香族化合物の含有量が著しく低減できる。このように本発明の方法は硫黄化合物および芳香族化合物の含有量の少ないディーゼル軽油を製造するのに優れた方法であることが判る。

フロントページの続き

(72)発明者 秋山 正成

神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

【0062】

【表 2】

第三工程の反応条件

反応圧力	4.9 MPa
水素／油比	422 N ₂ / l
LHSV	1.0 h ⁻¹
反応温度	270℃

10 【0063】

【表 3】

【0065】

【発明の効果】本発明の第一工程の脱硫プロセスにおいて硫黄化合物と窒素化合物を含有する炭化水素油を深度脱硫して脱硫油中の硫黄化合物の含有量を 0.05 質量％以下とし、第二工程でこの水素化処理油からガス成分を除去し、第三工程で Si、Mg を主成分とする粘土鉱物を含有する担体に、少なくとも一種の第 V I I I 族金属を担持させた水素化処理触媒を用いて芳香族化合物の水素化反応を行うことにより、芳香族化合物を飽和炭化水素に転化する水素化活性が高く、かつ水素化分解の割合を低く抑えることができる。第一工程～第三工程から成る本発明の方法により、硫黄化合物および芳香族化合物の含有量の少ないディーゼル軽油を効率よく製造できる。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C10G45/08, B01J27/19

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C10G45/00-45/72, C10G65/04-65/08, B01J27/19

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-511516 A (Institut Francais du Petrole), 16 April, 2002 (16.04.02), & FR 277290 A1 & WO 99/52993 A1 & EP 1070108 A1	10,11 1-9
Y A	WO 2002/028989 A1 (Institut Francais du Petrole), 11 April, 2002 (11.04.02), & FR 2815041 A & EP 1330505 A1 & JP 2004-510875 A	10,11 1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 June, 2004 (15.06.04)

Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002793

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>JP 64-66292 A (Shell International Research Maatschappij B.V.), 13 March, 1989 (13.03.89), Claims; page 3, lower left column, line 18 to lower right column line 8; example 1 & DE 3865580 A & EP 303332 A1 & FR 2619390 A & US 4960505 A1 & MX 1070167 B & KR 9701186 B</p>	10, 11